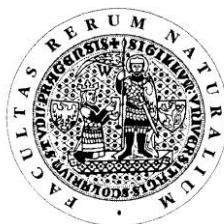


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Renata Tichá

POROVNÁNÍ METOD PRO STANOVENÍ CHROMU
VE STŘEDNĚ LEGOVANÉ OCELI

Methods Comparison of Determination of Chromium
in Medium Alloy Steel

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

Praha 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 16. května 2012.

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce panu RNDr. Karlu Nesměrákovi Ph.D. za cenné rady, četné konzultace a připomínky, které mi velice pomohly při vypracování této bakalářské práce. Dále děkuji své rodině za podporu a trpělivost při mém studiu.

Obsah

	Seznam použitých zkratek a symbolů.....	6
1	Úvod, teoretická část.....	7
1.1	Cíl bakalářské práce.....	7
1.2	Chrom a jeho úloha ve slitinách.....	7
1.3	Principy vybraných stanovení chromu.....	9
1.3.1	Stanovení chromu potenciometrickou titrací.....	9
1.3.2	Stanovení chromu metodou atomové absorpční spektrometrie.....	10
1.3.3	Stanovení chromu metodou diferenční pulsní voltametrie.....	11
1.3.4	Spektrofotometrické stanovení chromu.....	11
2	Experimentální část.....	13
2.1	Vzorek.....	13
2.2	Použité chemikálie.....	13
2.3	Stanovení chromu potenciometrickou titrací.....	13
2.3.1	Příprava roztoků.....	13
2.3.2	Rozklad vzorku.....	15
2.3.3	Postup stanovení.....	15
2.3.4	Vyhodnocení.....	16
2.4	Stanovení chromu metodou atomové absorpční spektrometrie.....	17
2.4.1	Příprava roztoků.....	17
2.4.2	Rozklad vzorku.....	17
2.4.3	Postup stanovení.....	17
2.4.4	Vyhodnocení.....	18
2.5	Stanovení chromu metodou diferenční pulsní voltametrie.....	18
2.5.1	Příprava roztoků.....	18
2.5.2	Rozklad vzorku.....	19
2.5.3	Postup stanovení.....	19

2.5.4	Vyhodnocení.....	20
2.6	Spektrofotometrické stanovení chromu.....	20
2.6.1	Příprava roztoků.....	20
2.6.2	Rozklad vzorku.....	21
2.6.3	Postup stanovení.....	21
2.6.4	Vyhodnocení.....	21
2.7	Statistické zpracování naměřených dat.....	21
3	Výsledky.....	22
3.1	Stanovení chromu potenciometrickou titrací.....	22
3.2	Stanovení chromu metodou atomové absorpční spektrometrie.....	23
3.3	Stanovení chromu metodou diferenční pulsní voltametrie.....	25
3.4	Spektrofotometrické stanovení chromu.....	27
3.5	Vyhodnocení správnosti, přesnosti, časových a finančních nákladů jednotlivých stanovení.....	28
4	Závěr.....	31
	Literatura.....	32
	Příloha.....	33

Seznam použitých zkratek a symbolů

A	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie
c	koncentrace [mol dm^{-3}]
ČSN EN	Česká technická norma Evropská normy
f	faktor odměrného roztoku
$L_{1,2}$	interval spolehlivosti
m	hmotnost [g]
M	molární hmotnost [g mol^{-1}]
n	počet měření
SAE	saturated argentchloride electrode
s_r	relativní směrodatná odchylka mediánu
V	objem [dm^3]
$w(\text{Cr})$	obsah chromu v oceli v hmotnostních procentech

1 ÚVOD, TEORETICKÁ ČÁST

1.1 CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je porovnat vybrané analytické metody (potenciometrická titrace, diferenční pulsní voltametrie, atomová absorpční spektrometrie, spektrofotometrie ve viditelné oblasti) pro stanovení chromu ve středně legované oceli z hlediska správnosti, přesnosti, časové a finanční náročnosti.

1.2 CHROM A JEHO ÚLOHA VE SLITINÁCH

Chrom se v přírodě vyskytuje ve formě chromitu (FeCr_2O_4), krokoitu (PbCrO_4) nebo chromového okru (Cr_2O_3) (cit.[1]). V periodické tabulce prvků je chrom umístěn v 6. skupině přechodných prvků, které mají valenční elektrony v d-sféře. Elektronová konfigurace chromu je $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$. Chrom je stříbrno bílý, lesklý, tvrdý a křehký kov, který je na vzduchu stálý, proto se používá jako příměs do korozivzdorných ocelí. Je pomalu rozpustný v neoxidujících kyselinách, naproti tomu se nerozpouští v kyselinách s oxidačními účinky, jelikož ty jeho povrch pasivují. Ve sloučeninách nabývá chrom oxidačních čísel od (2–) přes (0) až po (6+). Nejčastěji se však vyskytuje v oxidačním stavu (3+) a (6+). Sloučeniny šestimocného chromu vykazují silné oxidační účinky, tedy mají vysoký standardní redukční potenciál. Nejstálější oxidační stav chromu je (3+). Trojmocný chrom má velmi silný sklon k tvorbě komplexů. Sloučeniny chromu se vyznačují různou barevností.

Chrom je vyráběn ve formě slitiny chromu a železa, která se nazývá ferrochrom. Ten se vyrábí redukcí chromitu uhlíkem (koksem) v elektrické peci, při teplotách nad 1000 °C. Výroba ferrochromu probíhá dle rovnice



Ferrochrom se pak používá při výrobě legovaných ocelí. Čistý chrom se vyrábí aluminotermicky z čistého oxidu chromitého, přičemž vzniká kovový elementární chrom. Výroba čistého chromu probíhá dle rovnice



Kovový chrom je nejčastěji používán v ocelářství, kde přídavek chromu udává oceli větší tvrdost, pevnost a korozivzdornost. Oproti kovovému chromu mají širší uplatnění jeho sloučeniny. Mnoho sloučenin chromu jsou minerálními pigmenty (chromová žlut, chromová červen, zinková zeleň), které jsou využívány například pro výrobu nátěrových hmot nebo v textilním průmyslu.

Legování (přidání jiného kovu k hlavnímu kovu) ocelí se provádí za účelem zvyšování korozní odolnosti a mechanických, fyzikálních a technologických vlastností. Legované oceli se rozdělují podle obsahu legujících prvků na nízkolegované (pod 5 %), střednělegované (5–10 %) a vysokolegované (nad 10 %). Chrom je nejvýznamnějším legujícím prvkem, dalšími legujícími prvky jsou například nikl a molybden. Prvek je za legující považován tehdy, je-li jeho obsah v oceli větší než 0,3 %. Chrom patří mezi karbidotvorné prvky což znamená, že v ocelích vytváří karbidy (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6), které oceli udávají větší tvrdost a pevnost. Vznik karbidů závisí na celkovém složení oceli a jejím tepelným zpracováním.

Legované oceli se rozdělují do šesti tříd označených čísly 13–19. Třídy jsou děleny na konstrukční a nástrojové, a ty se dále dělí podle stupně legování. Nízký obsah chromu se přidává do ocelí pro svařované konstrukce, aby byly odolné proti atmosférické korozi [2]. Naopak vysoký obsah chromu má jako jiné prvky (uhlík, mangan, molybden) vliv na svářecí schopnosti oceli. Chrom je v malém množství přidáván do různých druhů ocelí např. oceli pro kolejnice, oceli k zušlechťování, pružinkové oceli či žáruvzdorné oceli. Nejvíce je chrom využíván pro svou schopnost pasivace, která brání korozi oceli. Minimální obsah chromu v korozivzdorných ocelích je 12 %. Takovéto oceli mohou být pasivovány vzdušným kyslíkem nebo slabými

oxidačními činidly jakými je například voda. Povrch se pokryje velmi tenkou ale hustou vrstvou oxidu, která omezuje další elektrochemické reakce a tím i korozi kovu [3]. Chromové martenzitické oceli obsahují 12–18 % chromu a do 1 % uhlíku jsou samokalitelné a používají se na výrobu chirurgického náčiní, spotřebního zboží atd. Chromové feritické oceli mají vysoký obsah chromu 30 % a velmi nízký obsah uhlíku kolem 0,1 % jsou nekalitelné. Nejvýznamnější korozivzdorné oceli jsou chromniklové austenitické oceli, které obsahují 18–20 % chromu a 8–11 % niklu. Jako jediné jsou nemagnetické. Nejběžnější je typ oceli 18–10 (obsahují 18 % Cr a 10 % Ni), jehož korozivzdorné vlastnosti mohou být podpořeny přidavkem molybdenu a zároveň snížením obsahu uhlíku. Chromniklové austenitické oceli mají široké využití. Chromniklové austeniticko-feritické neboli duplexní oceli obsahují 20–26 % Cr, 4–7 % Ni a rovněž bývají legovány molybdenem.

1.3 PRINCIPY VYBRANÝCH STANOVENÍ CHROMU

Pro stanovení chromu byla vyvinuta celá řada metod [4, 5]. Při výběru vhodné metody záleží na druhu matrice, která mnoho stanovení může rušit. Níže popsaná stanovení chromu v oceli, jsou vybrané metody použité k vypracování této bakalářské práce.

1.3.1 Stanovení chromu potenciometrickou titrací

Stanovení chromu v oceli potenciometrickou titrací [6] je založeno na redoxní reakci dichromanových iontů s železnatými ionty dle rovnice



Analyzovaný vzorek oceli se postupně rozpouští v kyselině chlorovodíkové, dusičné, sírové a fosforečné. Množství daných kyselin záleží na obsahu legujících prvků ve vzorku oceli. Rozpuštěný a naředěný vzorek se případně zfiltruje pro odstranění grafitu. Poté se chrom oxiduje v kyselém prostředí na chrom(6+) peroxodisíranem amonným za přítomnosti síranu stříbrného. Během oxidace musí vzniknout fialové

zbarvení, které indikuje přítomnost kyseliny manganisté. Pokud vzorek obsahuje jen malé množství manganu, přidá se roztok síranu manganatého. Vzniklé manganistanové ionty se následně odstraní přidáním kyseliny chlorovodíkové.

Pro indikaci ekvivalence se při titraci používá platinová elektroda (měrná) a argentchloridová (referenční) elektroda. Roztok se titruje odměrným roztokem síranu železnato-amonného. Pokud vzorek neobsahuje vanad, je spotřeba titračního činidla úměrná množství analytu. V případě, že vzorek obsahuje vanad, je spotřeba odměrného roztoku síranu železnato-amonného úměrná obsahu chromu i vanadu. Proto je třeba stanovit obsah vanadu tak, že po titraci se titrovaný roztok znovu oxiduje roztokem manganistanu draselného, čímž se přítomný vanad zoxiduje a jeho množství se stanoví další titrací odměrným roztokem síranu železnato-amonného.

Potenciometrické stanovení je možné realizovat i cerimetrickou titrací [5], při níž síran ceričitý kvantitativně oxiduje chromité ionty na chromanové a přebytek ceričitých iontů může být zpětně ztitrován.

1.3.2 Stanovení chromu metodou atomové absorpční spektrometrie

Pro stanovení chromu se obvykle používá plamenová AAS s plamenem acetylen-vzduch. Citlivost pro stanovení chromu použitím plamene acetylen-vzduch je rozdílná pro různá mocenství chromu, pro Cr (3+) je citlivější než pro Cr (6+), tyto rozdíly jsou nejvýraznější pro plamen acetylen-vzduch. [6] V případě stanovení chromu plamenovou AAS musí být brány v úvahu některé sloučeniny kovů tvořící těžko disociující molekuly, protože brání úplné atomizaci vzorku. Disociaci sloučenin kovů lze podpořit přidávkou tzv. uvolňujících činidel, jakými jsou chlorid amonný, sulfát sodný a další. U některých látek stačí pro atomizaci použít plamen o nižší teplotě, bez přidavku uvolňujícího činidla.

Pro stanovení chromu v oceli navrhli Pandley a kol. [7] postup, při němž se vzorek oceli rozpustí v kyselině chlorovodíkové a poté se zoxiduje kyselinou dusičnou. Do roztoku se přidá hydroxylamin síran, který podpoří disociaci sloučenin kovů, čímž se zlepší atomizace vzorku. Hydroxylamin síran je vhodnějším uvolňujícím činidlem, než běžně používaný chlorid amonný, protože je možné stanovit chrom ve vzorku obsahující větší množství železa. Pro stanovení chromu se použije výbojka s dutou

katodou z chromu, která emituje záření o vlnové délce 357,9 nm. Jako plamen se k atomizaci používá směs acetylen-vzduch.

1.3.3 Stanovení chromu metodou diferenční pulsní voltametrie

Při stanovení chromu v oceli metodou diferenční pulsní voltametrie je rozpouštění a úprava vzorku stejná jako v případě potenciometrické titrace (kap. 1.3.1). K připravenému roztoku vzorku se přidává 30% roztok peroxidu vodíku a indiferentní elektrolyt, kterým je hydroxid sodný [8]. Peroxid vodíku se v přítomnosti silného oxidačního činidla tedy chromanu chová jako činidlo redukční, přičemž redukuje chromanové ionty na chromité, a sám se oxiduje na kyslík. Zbytek peroxidu se rozloží krátkým varem. Rozpuštěný kyslík se z roztoku odstraní probubláním inertním plynem. Elektrický proud je měřen mezi statickou rtuťovou kapkovou elektrodou (indikační elektroda) a pomocnou platinovou elektrodou. Jako referentní elektroda může být použita elektroda argentschloridová nebo kalomelová.

1.3.4 Spektrofotometrické stanovení chromu

Pro spektrofotometrické stanovení chromu a jeho sloučenin byla navržena celá řada metod a postupů [9].

Nejjednodušší metodou je stanovení založené na měření absorbance buď chromanového aniontu při vlnové délce 370 nm (v pufovaném prostředí pH = 9) nebo dichromanového aniontu při vlnové délce 350 (v pufovaném prostředí pH = 1); běžnější je postup druhý. V případě potřeby lze chromité ionty převést na ionty dichromanové ionty oxidačními činidly (například manganistanem). Toto stanovení však ruší barevné kationty, včetně iontů železitých. Ty mohou být maskovány například kyselinou fosforečnou nebo se od roztoku oddělí za použití iontoměníčů.

Nejpoužívanější a zároveň nejcitlivější metodou pro stanovení šestimocného chromu je reakce dichromanu s difenylkarbazidem. Reakce probíhá v kyselém prostředí při mnohonásobném nadbytku činidla. Vzniká červenofialový komplex, který má absorpční maximum při 540 nm. Stanovení difenylkarbazidem ruší barevné ionty,

v prostředí kyseliny fosforečné kovy, které tvoří nerozpustné fosforečnany, a také všechna oxidační činidla. Jedním z oxidačních činidel jsou také železité ionty, jejichž vliv lze odstranit přísadou kyseliny fosforečné nebo kyseliny askorbové. Pro odstranění interferentů se využívá předběžné separace chromu do organické fáze.

Další hojně používanou metodou je reakce chromitých iontů s chelatonem 3, kdy vzniká červenofialový komplex s absorpčním maximem při 550 nm (komplex také absorbuje v ultrafialové oblasti, a to při 395 nm, tohoto maxima se však analyticky nevyužívá). Chelát se tvoří v mírně kyselém prostředí ($\text{pH} = 2\text{--}7$). K urychlení vybarvení chelátu se roztok zahřívá ve vroucí vodní lázni, reakce za zvýšené teploty probíhá během několika minut (za studena asi 50 hodin). Zabarvení vzniklého komplexu je značně stálé. Stanovení však ruší kovy, které s chelatonem 3 tvoří barevné komplexy (Cu, Fe, Co, Ni). Odstranění vlivu rušících prvků lze provést diferenčním měřením vybarveného a nevybarveného (nezahřátého) reakčního roztoku.

Všechna výše uvedená stanovení jsou rušena přítomností železa, které je zejména v chromovaných ocelích v mnohonásobném přebytku a odstranění jeho rušícího vlivu působí značné obtíže. Proto bylo v této práci využito selektivní stanovení chromu v oceli založené na jeho schopnosti oxidovat fenothiazinový derivát thioridazin [10]. Toto stanovení je velmi jednoduché (bez nutnosti extrakčního oddělení chromu), selektivní a vysoce citlivé. Rozpuštění a úprava vzorku oceli se provádí stejně, jako v případě potenciometrické titrace (kap. 1.3.1). Šestimocný chrom reaguje s thioridazinem v prostředí kyseliny fosforečné. Vzniká radikální kationt thioridazinu, který je modře zbarvený, a jehož absorpční maximum má vlnovou délku 670 nm.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 VZOREK

Vzorkem byl analytický normál č. 3-3-14 středně legované oceli (Úřad pro normalizaci a měření, Praha). Jeho chemické složení včetně laboratoří, ve kterých byly chemické analýzy provedeny, je uvedeno v příloze bakalářské práce. Certifikovaný obsah chromu v analytickém normálu je 1,00 %.

2.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Všechny použité chemikálie byly analytické čistoty: Astasol – kalibrační roztok chromu $1,000 \pm 0,005 \text{ g dm}^{-3}$ (Analytika), dichroman draselný p.a. (Lachema), hydroxid sodný p.a. (Penta), hydroxylamin síran p.a. (Lachema), kyselina dusičná 65% p.a. (Lachema), kyselina fosforečná 85% p.a. (Lach-Ner), kyselina chlorovodíková 36% p.a. (Lach-Ner), kyselina sírová 96% p.a. (Lach-Ner), levomepromazin Ph.Eur.4 (Egis, Maďarsko), peroxid vodíku 30% p.a. (Lach-Ner), peroxodisíran amonný p.a. (Lachema), síran amonno-železnatý p.a. (Lachema), síran stříbrný p.a. (Safina).

2.3 STANOVENÍ CHROMU POTENCIOMETRICKOU TITRACÍ

2.3.1 Příprava roztoků

Pro potenciometrické stanovení chromu byly připraveny následující roztoky:

- Kyselina chlorovodíková zředěná 1:1 – připravena smísením 60 ml kyseliny chlorovodíkové (36%) a 60 ml destilované vody.

- Kyselina chlorovodíková zředěná 1:10 – připravena smísením 8 ml kyseliny chlorovodíkové (36%) a 80 ml destilované vody.
- Kyselina sírová zředěná 1:1 – připravena smísením 110 ml kyseliny sírové (96%) a 110 ml destilované vody.
- Kyselina sírová zředěná 1:5 – připravena smísením 50 ml kyseliny sírové (96%) a 250 ml destilované vody.
- Roztok síranu stříbrného o koncentraci 5 g dm^{-3} – bylo odváženo 0,5 g síranu stříbrného a rozpuštěno ve 100 ml destilované vody; roztok byl připraven těsně před použitím.
- Roztok peroxodisíranu amonného o koncentraci 500 g dm^{-3} – bylo odváženo 25 g peroxodisíranu amonného a rozpuštěno v 50 ml destilované vody; roztok byl připraven těsně před použitím.
- Odměrný roztok síranu amonno-železnatého o koncentraci $0,118 \text{ mol dm}^{-3}$ – bylo odváženo asi přesně 46 g síranu amonno-železnatého a rozpuštěno v 500 ml destilované vody, poté bylo přidáno 110 ml kyseliny sírové (96%), roztok byl ochlazen a zředěn na 1000 ml. Připravený odměrný roztok byl standardizován titrací standardního roztoku dichromanu draselného. Do 250ml kádinky bylo odměřeno 15,0 ml dichromanu draselného, poté bylo přidáno 22,5 ml kyseliny sírové (zředěná 1:5) a roztok byl doplněn destilovanou vodou přibližně na 100 ml. Do titrovaného roztoku míchaného magnetickým míchadlem byla ponořena platinová elektroda a nasycená kalomelová elektroda (Theta, ČR). Potenciál mezi elektrodami byl měřen na přístroji 3510 pH Meter (Jenway). Roztok byl ztitrován odměrným roztokem síranu amonno-železnatým. Standardizace byla provedena celkem čtyřikrát. Ze získané spotřeby odměrného roztoku byl spočítán faktor odměrného roztoku.
- Roztok dichromanu draselného o koncentraci $0,0167 \text{ mol dm}^{-3}$ – bylo odváženo přesně 4,9031 g dichromanu draselného, který byl kvantitativně převeden do 1000ml odměrné baňky, doplněn destilovanou vodou po rysku a promíchán.

2.3.2 Rozklad vzorku

Byly naváženy asi přesně 2 g vzorku. Navážka 2 g vzorku byla kvantitativně převedena do 600ml kádinky a za tepla rozpuštěna v 25 ml kyseliny chlorovodíkové (zředěná 1:1). Vzniklý roztok byl zoxidován 15 ml koncentrované kyseliny dusičné. Poté bylo přidáno 20 ml kyseliny sírové (zředěná 1:1) a 10 ml kyseliny fosforečné (85%). Roztok byl odpařen do hustých bílých par (téměř do sucha).

Po ochlazení roztoku bylo přidáno dalších 15 ml koncentrované kyseliny dusičné a roztok byl opět odpařen do par. Byl ponechán dýmat, dokud nebyly zcela vyvařeny oxidy dusíku. Poté byl roztok ochlazen a bylo přidáno 100 ml destilované vody.

Pro odstranění grafitu byl analyzovaný vzorek zfiltrován papírovým filtrem. Filtrát byl jímán do 600ml kádinky, filtr byl kvantitativně promyt kyselinou sírovou (zředěná 1:5). Roztok byl teplou vodou zředěn na objem asi 350 ml. Dále bylo přidáno 20 ml síranu stříbrného o koncentraci 5 g dm^{-3} a 10 ml roztoku peroxidisíranu amonného o koncentraci 500 g dm^{-3} . Kádinka byla přikryta hodinovým sklem a roztok byl povařen 10 min na elektrickém vařiči. Během varu roztok zřívověl.

Vzniklé manganistanové ionty byly za varu odstraněny přidáním 15 ml kyseliny chlorovodíkové (zředěné 1:10). Fialové zbarvení postupně během varu vymizelo. Kádinka s roztokem byla ponechána na elektrickém vařiči dalších 10 min až do doby, kdy z roztoku nebyl cítit chlor. Roztok byl rychle ochlazen na laboratorní teplotu.

2.3.3 Postup stanovení

Do kádinky s titrovaným roztokem byla ponořena platinová elektroda a nasycená kalomelová elektroda (Theta, ČR). Potenciál mezi elektrodami byl měřen na přístroji 3510 pH Meter (Jenway). Titrovaný roztok byl promícháván magnetickým míchadlem a z byrety o objemu 25 ml byl přidáván odměrný roztok síranu amonno-železnatého. Stanovení chromu potenciometrickou titrací bylo provedeno celkem čtyřikrát.

2.3.4 Vyhodnocení

Výpočet faktoru odměrného roztoku se provedl dle vzorce

$$f = 6 \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{V(\text{Fe}^{2+})c(\text{Fe}^{2+})} \quad (2.1)$$

kde f je faktor odměrného roztoku síranu amonno-železnatého, $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ je koncentrace standardu dichromanu draselného [mol dm^{-3}], $V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ je objem titrovaného roztoku standardu dichromanu draselném [dm^3], $V(\text{Fe}^{2+})$ je objem spotřebovaného odměrného roztoku síranu amonno-železnatého [dm^3], $c(\text{Fe}^{2+})$ je správná koncentrace odměrného roztoku síranu amonno-železnatého [mol dm^{-3}].

Výpočet obsahu chromu v analyzovaném vzorku oceli se provedl dle vzorce

$$w(\%) = \frac{2}{6} \frac{c(\text{Fe}^{2+})V(\text{Fe}^{2+})f(\text{Fe}^{2+})M(\text{Cr})}{m(\text{vzorku})} \cdot 100 \quad (2.2)$$

kde $w(\%)$ je obsah chromu ve vzorku oceli v hmotnostních procentech, $c(\text{Fe}^{2+})$ je koncentrace odměrného roztoku síranu amonno-železnatého [mol dm^{-3}], $V(\text{Fe}^{2+})$ je objem spotřebovaného odměrného roztoku síranu amonno-železnatého [dm^3], $f(\text{Fe}^{2+})$ je faktor odměrného roztoku síranu amonno-železnatého, $M(\text{Cr})$ je molární hmotnost chromu [$51,996 \text{ g mol}^{-1}$], $m(\text{vzorku})$ je hmotnost navážky analyzovaného vzorku [g].

2.4 STANOVENÍ CHROMU METODOU ATOMOVÉ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

2.4.1 Příprava roztoků

Pro stanovení chromu metodou atomové absorpční spektrometrie byly připraveny následující roztoky:

- 3% roztok kyseliny chlorovodíkové – připravena smísením 86 ml kyseliny chlorovodíkové (36%) a doplněna destilovanou vodou do 1000 ml.
- 10% roztok hydroxylamin síranu – připraven navážením 15 g hydroxylamin síranu a rozpuštěním ve 150 ml destilované vody.

2.4.2 Rozklad vzorku

Bylo naváženo asi přesně 0,1 g vzorku. Navážka 0,1 g vzorku byla rozpuštěna ve 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Roztok byl zoxidován pár kapkami koncentrované kyseliny dusičné a odpařen téměř do sucha. Bylo přidáno cca 50 ml destilované vody a roztok byl převeden do 100ml odměrné baňky, kde byl doplněn destilovanou vodou po rysku a promíchán.

2.4.3 Postup stanovení

Na přístroji AAS3 (Carl Zeiss, Jena) bylo provedeno měření absorbance chromu ve vzorku oceli. Vlnová délka měření byla 357,9 nm a šířka spektrálního intervalu byla 0,2 nm. Výbojka byla napájena proudem 8 mA. K dosažení dané vlnové délky byla použita výbojka s dutou katodou z chromu (Varian Techtron) plněná neonem. Optimální výška měření nad hořákem byla experimentálně určena na 8 mm a optimální průtok acetylénu na 190 l hod⁻¹.

Pro stanovení obsahu chromu byla použita metoda standardního přídatku. Z roztoku vzorku bylo odebráno do šesti 50ml odměrných baněk 12,5 ml roztoku vzorku dále bylo přidáno 5 ml 10% hydroxylamin síranu a 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 a 0,5 ml kalibračního roztoku Astasol (obsah chromu $1,000 \pm 0,005 \text{ g dm}^{-3}$). Všechny banky byly doplněny 3% kyselinou chlorovodíkovou po rysku a promíchány. Roztoky byly ponechány stát při laboratorní teplotě po dobu 30 minut. Poté byla proměřena jejich absorbance proti deionizované vodě od nejnižších koncentrací po nejvyšší. Stanovení chromu metodou AAS bylo provedeno celkem čtyřikrát.

2.4.4 Vyhodnocení

Výpočet obsahu chromu v analyzovaném vzorku oceli se provedl graficky metodou standardního přídatku s konstantním celkovým objemem.

2.5 STANOVENÍ CHROMU METODOU DIFERENČNÍ PULSNÍ VOLTAMETRIE

2.5.1 Příprava roztoků

Pro stanovení chromu metodou diferenční pulsní voltametrie byly připraveny následující roztoky:

- Roztok hydroxidu sodného o koncentraci 4 mol l^{-1} – bylo odváženo 112 g hydroxidu sodného a rozpuštěno v 700 ml destilované vody.
- Roztok kyseliny sírové o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ – do 500ml odměrné banky bylo napipetováno 0,280 ml kyseliny sírové (96%) a doplněno do 500 ml destilovanou vodou.
- Roztok dichromanu draselného o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ – bylo navaženo přesně 0,100 g dichromanu draselného. Navážka byla kvantitativně převedena do 25ml odměrné banky a doplněna $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ kyselinou sírovou po rysku a roztok byl promíchán.

- Roztok peroxodisíranu amonného o koncentraci 500 g dm^{-3} – bylo odváženo 5 g peroxodisíranu amonného a rozpuštěno v 10 ml destilované vody; roztok byl připraven těsně před použitím.
- Roztok síranu stříbrného o koncentraci 5 g dm^{-3} – bylo odváženo 0,05 g síranu stříbrného a rozpuštěno v 10 ml destilované vody; roztok byl připraven těsně před použitím.
- Kyselina chlorovodíková zředěná 1:1 – připravena smísením 30 ml kyseliny chlorovodíkové (36%) a 30 ml destilované vody.
- Kyselina chlorovodíková zředěná 1:10 – připravena smísením 4 ml kyseliny chlorovodíkové (36%) a 40 ml destilované vody.
- Kyselina sírová zředěná 1:1 – připravena smísením 25 ml kyseliny sírové (96%) a 25 ml destilované vody.
- Kyselina sírová zředěná 1:5 – připravena smísením 5 ml kyseliny sírové (96%) a 25 ml destilované vody.

2.5.2 Rozklad vzorku

Bylo naváženo přesně asi 0,2 g vzorku oceli. Rozklad vzorku byl proveden postupem popsáním v kap. 2.3.2 (pouze vzhledem k desetkrát nižší navážce vzorku byly i objemy všech přidávaných činidel desetkrát menší).

2.5.3 Postup stanovení

Měření bylo provedeno na přístroji PalmSens řízeném softwarem PalmSens PC verze 2.0 obojí od firmy Palm instruments (Holandsko). Bylo použito tříelektrodové zapojení, rtuťová statická kapková elektroda $m_{\text{kapky}} = 1,5 \text{ mg}$ (SMDE 1, Laboratorní přístroje Praha), nasycená argetchloridová elektroda (Theta, ČR) a platinová elektroda. Rozsah napětí, při kterém byla provedena analýza, byl nastaven na $-0,5 \text{ V}$ až $-1,5 \text{ V}$ s rychlostí polarizace elektrody 5 mV/s .

Pro stanovení obsahu chromu byla použita metoda standardního přídavku. Bylo připraveno pět 100ml odměrných baněk, do kterých byly postupně napipetovány

následující roztoky 0; 200; 400; 600; 800 μl standardního roztoku dichromanu ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), 2,6 ml roztoku vzorku, 3 ml 30% peroxidu vodíku a 25 ml hydroxidu sodného (4 mol l^{-1}). Zbytky peroxidu vodíku byly odstraněny krátkým varem (asi 5 minut) na elektrickém vařiči. Po ochlazení na laboratorní teplotu byly roztoky doplněny destilovanou vodou po rysku a promíchány. Do voltametrické cely bylo vždy napipetováno přesně 10 ml analyzovaného roztoku. Rozpuštěný kyslík byl odstraněn průchodem argonu roztokem po dobu asi 3 minut. Poté byla provedena vlastní analýza. Byly provedeny celkem čtyři stanovení chromu ve vzorku oceli.

2.5.4 Vyhodnocení

Výpočet obsahu chromu v analyzovaném vzorku oceli se provedl graficky metodou standardního přídatku s konstantním celkovým objemem.

2.6 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ CHROMU

2.6.1 Příprava roztoků

Pro spektrofotometrické stanovení chromu byly připraveny následující roztoky:

- Roztok kyseliny sírové o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ – do 500ml odměrné baňky bylo napipetováno 0,280 ml kyseliny sírové (96%) a doplněno do 500 ml destilovanou vodou.
- Roztok dichromanu draselného o koncentraci 100 mg dm^{-3} – bylo naváženo přesně 0,01414 g dichromanu draselného. Navážka byla kvantitativně převedena do 50ml odměrné baňky a doplněna $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ kyselinou sírovou po rysku a roztok byl promíchán.
- 0,1% roztok levomepromazinu – bylo naváženo 0,1000 g levomepromazinu a kvantitativně převedeno do 100ml odměrné baňky. K navážce bylo přidáno 68 ml kyseliny fosforečné (85%) a doplněno destilovanou vodou po rysku; roztok byl připraven těsně před použitím.

2.6.2 Rozklad vzorku

Ke stanovení byly použity aliqoty z rozkladů vzorků získaných v kap. 2.5.2.

2.6.3 Postup stanovení

Měření bylo prováděno na spektrofotometru HP 8453 s diodovým polem řízeném softwarem UV-Visible Chemstation verze A.09.01 obojí od firmy Hewlett-Packard (USA). Měření probíhalo při experimentálně zjištěné vlnové délce 567 nm v křemenné kyvetě optické délky 1 cm s mícháním magnetickým míchadlem.

Pro stanovení obsahu chromu byla použita metoda standardního přídávku. Bylo připraveno šest 25ml odměrných baněk, do kterých bylo postupně napipetováno 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 a 2,5 ml standardního roztoku dichromanu (100 mg dm^{-3}) a 250 μl roztoku vzorku. Poté bylo napipetováno 5 ml roztoku levomepromazinu a roztok byl doplněn destilovanou vodou po rysku a promíchán. Absorbance roztoku byla změřena přesně 3 minuty od napipetování roztoku levomepromazinu.

2.6.4 Vyhodnocení

Výpočet obsahu chromu v analyzovaném vzorku oceli se provedl graficky metodou standardního přídávku s konstantním celkovým objemem.

2.7 Statistické zpracování naměřených dat

Naměřená data byla zpracována běžnými statistickými postupy [11]. Deanovým-Dixonovým testem byla otestována odlehlost výsledků jednotlivých stanovení. Výsledky měření jsou udány jako mediány s rozpětím a relativní směrodatnou odchylkou mediánu. Výpočty byly realizovány pomocí softwarových programů Microsoft Excel 2007 (Microsoft Corporation, USA)

3 VÝSLEDKY

3.1 STANOVENÍ CHROMU POTENCIOMETRICKOU TITRACÍ

Byly provedeny čtyři stanovení chromu potenciometrickou titrací. Navážky vzorku, spotřeby odměrného roztoku síranu železnato-amonného a vypočítaný obsah chromu v oceli pro jednotlivá stanovení jsou uvedeny v tab. 3.1. Podle Deanova-Dixonova testu nebyl výsledek žádného stanovení vyloučen jako odlehlý.

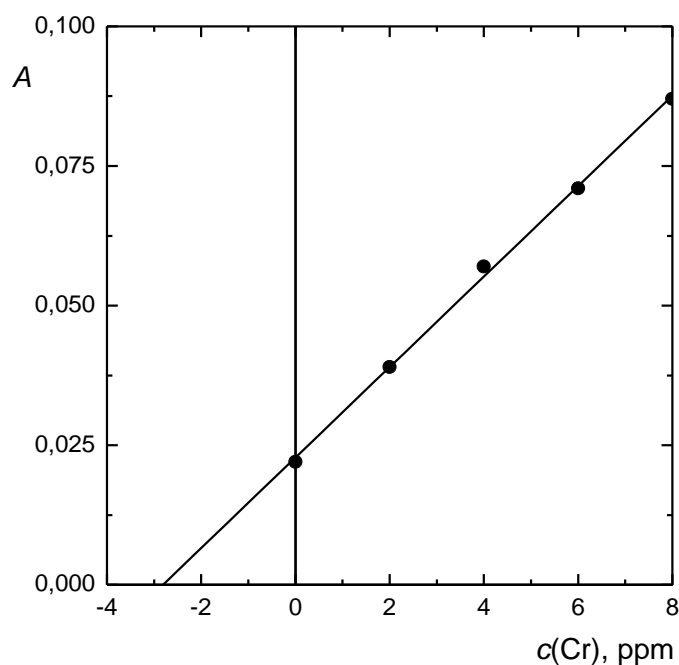
V analyzovaném vzorku oceli byl obsah chromu potenciometrickou titrací stanoven na $1,01 \pm 0,01$ % ($s_r = 0,96$ %).

Tab. 3.1 Navážky vzorku, spotřeby odměrného roztoku síranu železnato-amonného ($c = 0,118 \text{ mol dm}^{-3}$, $f = 1,0190$) a vypočítaný obsah chromu ve vzorku oceli při potenciometrickém stanovení chromu.

stanovení	$m(\text{vzorek})$	$V(\text{Fe}^{2+})$	$w(\text{Cr})$
	g	ml	%
1	2,00025	9,60	1,00
2	2,00095	9,70	1,01
3	2,00073	9,80	1,02
4	2,00041	9,70	1,01

3.2 STANOVENÍ CHROMU METODOU ATOMOVÉ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

Byly provedeny čtyři stanovení chromu metodou atomové absorpční spektrometrie. Na obr. 3.1 je uveden způsob určení obsahu chromu ve vzorku oceli metodou standardního přídávku pro druhé stanovení. Navážky vzorku, odečtené koncentrace a vypočítaný obsah chromu v oceli pro jednotlivá stanovení jsou uvedeny v tab. 3.2. Podle Deanova-Dixonova testu nebyl výsledek žádného stanovení vyloučen jako odlehlý.



Obr. 3.1 Závislost absorbance při vlnové délce 357,9 nm na koncentraci přidaného chromu při stanovení obsahu chromu ve vzorku oceli metodou AAS pomocí kalibrace se standardními přídávky. Rovnice lineární regrese $y = 0,0081 x + 0,0228$ ($R = 0,9992$).

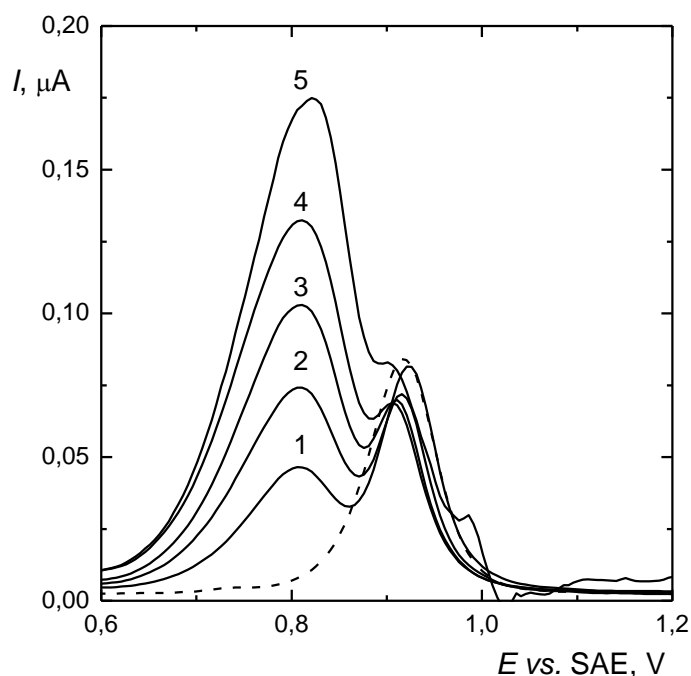
V analyzovaném vzorku oceli byl obsah chromu metodou atomové absorpční spektrometrie stanoven na $1,05 \pm 0,14 \%$ ($s_r = 9,3 \%$).

Tab. 3.2 Navážky vzorku, vypočítané koncentrace chromu v aliqotu roztoku vzorku a vypočítaný obsah chromu ve vzorku oceli při stanovení chromu metodou AAS.

stanovení	$m(\text{vzorek})$ g	$c(\text{Cr})$ ppm	$w(\text{Cr})$ %
1	0,10029	2,535	1,01
2	0,10029	2,815	1,10
3	0,10035	2,709	1,08
4	0,10046	2,204	0,90

3.3 STANOVENÍ CHROMU METODOU DIFERENČNÍ PULSNÍ VOLTAMETRIE

Byly provedeny čtyři stanovení chromu metodou diferenční pulsní voltametrie. Na obr. 3.2 jsou pro ilustraci uvedeny diferenční pulsní voltamogramy stanovení chromu ve vzorku oceli metodou kalibrace se standardním přídatkem. Navážky vzorku, odečtené koncentrace a vypočítaný obsah chromu v oceli pro jednotlivá stanovení jsou uvedeny v tab. 3.3. Podle Deanova-Dixonova testu nebyl výsledek žádného stanovení vyloučen jako odlehlý.



Obr. 3.2 Diferenční pulsní voltamogramy při stanovení obsahu chromu ve vzorku oceli pomocí kalibrace se standardními přídatky. Koncentrace přidaného chromu v měřeném roztoku (1) 0 mol l^{-1} (vzorek bez přídatku), (2) $2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (3) $4 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (4) $6 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (5) $8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Čárkovaná čára představuje základní elektrolyt.

V analyzovaném vzorku oceli byl obsah chromu metodou diferenční pulsní voltametrie stanoven na $0,93 \pm 0,13 \%$ ($s_r = 9,4 \%$).

Tab. 3.3 Navážky vzorku, vypočítané koncentrace chromu v analyzovaném roztoku a vypočítaný obsah chromu ve vzorku oceli při stanovení chromu metodou diferenční pulsní voltametrie.

stanovení	$m(\text{vzorek})$ g	$c(\text{Cr})$ $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$	$w(\text{Cr})$ %
1	0,20009	1,83	0,91
2	0,20072	1,65	0,82
3	0,20081	1,91	0,95
4	0,20075	2,01	1,00

3.4 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ CHROMU

Byly provedeny čtyři spektrofotometrické stanovení chromu. Navážky vzorku, odečtené koncentrace a vypočítaný obsah chromu v oceli pro jednotlivá stanovení jsou uvedeny v tab. 3.4. Podle Deanova-Dixonova testu nebyl výsledek žádného stanovení vyloučen jako odlehlý.

V analyzovaném vzorku oceli byl obsah chromu UV/VIS spektrofotometrickou analýzou stanoven na $1,68 \pm 0,88 \%$ ($s_r = 35 \%$).

Tab. 3.4 Navážky vzorku, vypočítané koncentrace chromu v analyzovaném roztoku a vypočítaný obsah chromu ve vzorku oceli při spektrofotometrickém stanovení chromu.

stanovení	$m(\text{vzorek})$ g	$c(\text{Cr})$ ppm	$w(\text{Cr})$ %
1	0,20009	3,17	1,98
2	0,20072	2,21	1,38
3	0,20081	1,76	1,10
4	0,20075	3,74	2,32

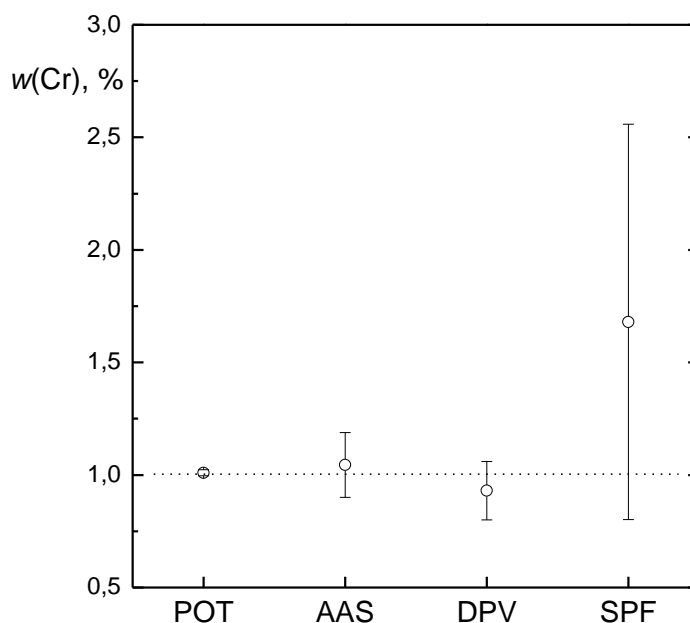
3.5 VYHODNOCENÍ SPRÁVNOSTI, PŘESNOSTI, ČASOVÝCH A FINANČNÍCH NÁKLADŮ JEDNOTLIVÝCH STANOVENÍ

Porovnání správnosti dosažených výsledků s certifikovanou hodnotou analyzovaného standardu bylo provedeno pomocí Studentova testu. Z výsledků uvedených v tab. 3.5 vyplývá, že jako správné lze zhodnotit všechny dosažené výsledky.

Tab. 3.5 Testování dosažených výsledků na správnost s certifikovanou hodnotou pomocí Studentova testu

metoda	$\tilde{x} \pm L_{1,2}$ %	t	t_{krit}
potenciometrická titrace	$1,01 \pm 0,01$	2,058	< 2,776
AAS	$1,05 \pm 0,14$	1,029	< 2,776
diferenční pulsní voltametrie	$0,93 \pm 0,13$	1,600	< 2,776
spektrofotometrie	$1,68 \pm 0,88$	2,294	< 2,776

Porovnání přesnosti dosažených výsledků bylo provedeno graficky, zobrazením mediánu a rozpětí pro jednotlivé použité metody. Z obr. 3.3 je patrné, že nejpřesnější použitou metodou byla potenciometrická titrace, poté s navzájem podobným rozpětím diferenční pulsní voltametrie a AAS. Nejméně přesnou metodou pro stanovení chromu v oceli je spektrofotometrické stanovení. Nepřesnost byla způsobena s časem klesající intezitou zabarvení roztoku při tomto stanovení, ale také mohla být způsobena nepřesným pipetováním.



Obr. 3.3 Porovnání přesnosti použitých metod pro stanovení chromu v oceli. Čárkovanou čarou je vyznačena certifikovaná hodnota obsahu chromu v analyzovaném standardu.

Časová náročnost jednotlivých metod byla vyhodnocena jako průměrný čas potřebný k celé analýze (od navážky vzorku po získání naměřených dat), bez zahrnutí času potřebného pro přípravu pomocných nebo odměrných roztoků. Rovněž není zahrnut čas potřebný ke grafickému vyhodnocení. Časová náročnost tedy udává čistý čas potřebný pro provedení analýzy jednoho vzorku.

Finanční náročnost jednotlivých metod byla vyhodnocena jako finanční náklady na chemikálie potřebné ke stanovení jednoho vzorku (chemikálie použité na přípravu standardů, pomocných činidel, rozpouštění a úpravu vzorku). Do finanční náročnosti nejsou zahrnuty náklady na pořízení přístrojů. Ceny chemikálií byly převzaty z katalogů dodavatelských firem bez DPH [12].

Tab. 3.6 Zhodnocení časové náročnosti a ceny použitých metod pro stanovení chromu v oceli

metoda	časová náročnost	cena
	h	Kč
potenciometrická titrace	7,5	11
AAS	3,0	10
diferenční pulsní voltametrie	4,5	5
spektrofotometrie	4,0	3

Z tab. 3.6 vyplývá, že nejméně časově náročnou metodou ze všech stanovení je metoda AAS, naopak nejnáročnější metodou na čas je potenciometrická titrace. Časově nejnáročnější částí všech stanovení byl rozklad vzorku oceli. Vlastní analýza vzorku trvala přibližně vždy 30 minut.

Ze zhodnocení finančních nákladů (tab. 3.6) se jako nejlevnější metoda ukázalo být spektrofotometrické stanovení. Nejdražšími stanoveními byly potenciometrická titrace a AAS s velmi podobnými cenami za analýzu jednoho vzorku. Stanovení diferenční pulsní voltametrií bylo asi dvakrát levnější než stanovení AAS a potenciometrickou titrací.

4 ZÁVĚR

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na stanovení chromu ve středně legované oceli a porovnání správnosti, přesnosti, časové a finanční náročnosti jednotlivých vybraných metod stanovení chromu ve vzorku oceli.

Stanovení chromu ve vzorku středně legované oceli bylo provedeno celkem čtyřmi metodami: potenciometrickou titrací, AAS, diferenční pulsní voltametrií a spektrofotometricky. Porovnáním správnosti dosažených výsledků s certifikovanou hodnotou obsahu chromu v analyzovaném standardu se všechny použité metody jeví jako správné. Nejpresnější použitou metodou byla potenciometrická titrace, poté s navzájem podobným rozpětím diferenční pulsní voltametrie a AAS. Nejméně přesnou metodou pro stanovení bylo spektrofotometrické stanovení.

Z hlediska časové náročnosti byla nejméně časově náročnou metodou AAS ze všech stanovení, naopak nejnáročnější metodou na čas je potenciometrická titrace. Ze zhodnocení finančních nákladů se jako nejlevnější metoda ukázalo být spektrofotometrické stanovení. Nejdražšími stanoveními byly potenciometrická titrace a AAS s velmi podobnými cenami.

Literatura

- [1] Muck, A.: *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha, Academia 2006.
- [2] Vojtěch, D.: *Kovové materiály*. Praha, VŠCHT 2006.
- [3] Habashi, F. (ed): *Alloys*. WILEY-VCH 1998.
- [4] *Encyklopedia of Analytical Science*. Vol. 2. A. Townshend (Ed.). London, Academic Press 1995.
- [5] *Treatise on Analytical Chemistry. Part II. Analytical Chemistry of the Elements*. Vol. 8. I. M. Kolthoff, P.J. Elving (Eds.). New York, Interscience 1963.
- [6] ČSN 24937:1994. *Stanovení obsahu chromu. Metoda potenciometrické a vizuální titraci (ISO 4937:1986)*.
- [7] Pandey, L. P., Ghose, A., Dasgupta, P., Rao, A. S.: Determination of chromium in low-alloy steels by atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta* 25 (1978) 482–483
- [8] Spálenka, M.: *Průručka anorganické polarografické analýzy*. Praha, SNTL 1961
- [9] Malát, M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Praha, Academia 1973
- [10] Raj, J. B., Gowda, H. S.: Thioridazine hydrochloride as a new reagent for the spectrophotometric determination of chromium. *Analyst* 120 (1995) 1815–1817
- [11] Miller, J. C., Miller, J. N.: *Statistics for Analytical Chemistry*. 2nd edition. New York, Ellis Horwood 1992.
- [12] <http://www.sigma-aldrich.com/>, <http://www.verkon.cz/>, <http://www.pentachemicals.eu/> (citováno dne 11.5.2012)

PŘÍLOHA

Kopie osvědčení čs. analytického normálu č. 3-3-14 střednělegované oceli.

C. j.: MÚ-97/69

OSVĚDČENÍ

ČS. ANALYTICKÉHO NORMÁLU

č. 3-3-14

Druh normálu: **STŘEDNĚ LEGOVANÁ OCEL**

Zaručené obsahy:

Uhlík (C)	0,12 ‰	Síra (S)	0,013 ‰
Mangan (Mn)	0,95 ‰	Chrom (Cr)	1,00 ‰
Křemík (Si)	0,23 ‰	Nikl (Ni)	0,61 ‰
Fosfor (P)	0,013 ‰	Měď (Cu)	0,14 ‰

V Praze dne 20. ledna 1969



Výrobce: POLDINA HUŤ — SONP KLADNO

Odpovědný pracovník výrobce: Ing. Otakar Bělohávek

Analýzu provedly laboratoře:

1. Škoda, oborový podnik, Plzeň
2. Spojené ocelárny, n. p., Kladno
3. Výzkumný ústav hutnictví železa v Praze
4. Šmeralovy závody n. p. Brno
5. Přerovské strojírny n. p. Přerov
6. Vítkovické železářny n. p. Ostrava
7. Nová huť Klementa Gottwalda n. p. Kunčice

Výsledky dosažené v jednotlivých laboratořích:

Laboratoř	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu
1.	0,12	0,94	0,22	0,013	0,013	1,01	0,60	0,14
2.	0,12	0,94	0,23	0,012	0,013	0,99	0,61	0,15
3.	0,12	0,94	0,24	0,015	0,014	0,99	0,60	0,15
4.	0,13	0,94	0,23	0,012	0,014	0,99	0,60	0,14
5.	0,12	0,95	0,22	0,012	0,013	1,00	0,60	0,15
6.	0,13	0,96	0,23	0,015	0,014	1,01	0,62	0,14
7.	0,12	0,95	0,24	0,014	0,012	1,00	0,61	0,14
Průměr	0,12	0,95	0,23	0,013	0,013	1,00	0,61	0,14

Analýza byla provedena těmito metodami:

Stanovení uhlíku:

1. Metodou potenciometrickou podle ČSN 42 0510.
2. Metodou plynoměrnou podle ČSN 42 0510.
3. Metodou konduktometrickou Wösthoff.
4. Metodou coulometrickou.
5. Metodou infračervené absorpce.

Stanovení manganu:

1. Metodou persíranovou podle ČSN 42 0511.
2. Metodou potenciometrickou.
3. Metodou titrační s methylovaním.

Stanovení křemíku:

1. Metodou vážkovou podle ČSN 42 0512.
2. Metodou vážkovou s HClO_4 .

Stanovení fosforu:

1. Metodou vážkovou.
2. Metodou titrační.
3. Metodou fotometrickou.

Stanovení síry:

1. Metodou spalovací podle ČSN 42 0514.
2. Metodou spalovací s ukončením jodometrickým.

Stanovení chromu:

1. Metodou potenciometrickou podle ČSN 42 0517.
2. Metodou titrační po oxidaci KMnO_4 .

Stanovení niklu:

1. Metodou vážkovou.
2. Metodou polarografickou.
3. Metodou titrační po vysrážení.

Stanovení mědi:

1. Metodou vážkovou solí Reinecke podle ČSN 42 0515.
2. Metodou fotometrickou dikupralem.